

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-315331

(43)公開日 平成5年(1993)11月26日

(51)Int.Cl.
H 01 L 21/3205
21/28
21/304
H 05 K 3/26

識別記号 庁内整理番号
301 Z 7738-4M
341 L 8728-4M
7511-4E
7735-4M

F I

技術表示箇所

H 01 L 21/88

Q

審査請求 未請求 請求項の数7(全6頁)

(21)出願番号 特願平4-118888

(22)出願日 平成4年(1992)5月12日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 藤井 和美

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 伊藤 和利

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 伊藤 雅彦

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 鶴沼 辰之

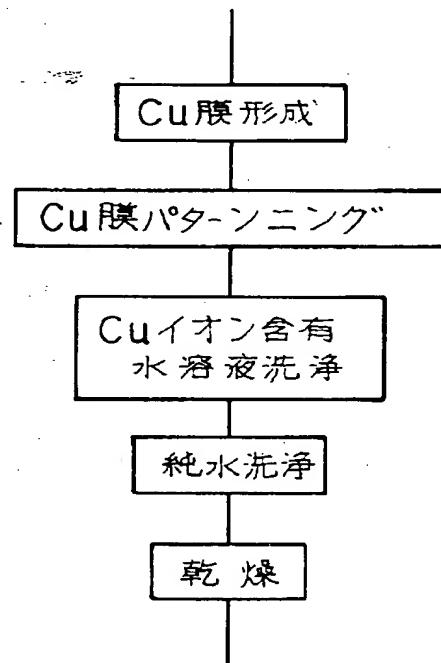
(54)【発明の名称】 半導体装置の製造方法及び洗浄装置

(57)【要約】

【目的】 半導体基板に形成された極細の銅配線の洗浄液中における腐食を抑制する手段を提供することにある。

【構成】 銅イオンあるいはBTAを含有させた洗浄液で洗浄することにより達成される。

【効果】 純水を用いた洗浄液に比べ、腐食速度が1/10以下に低減できた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に銅配線パターンを形成した後、その銅配線パターンを銅イオンを含有する水溶液により洗浄する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載の半導体装置の製造方法において、水溶液中の銅イオン濃度は、 $5 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-8}$ mol·dm⁻³であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の半導体装置の製造方法において、水溶液の銅イオンによる電気伝導度は、0.07~1.0 μS/cmであることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項4】 基板上に銅配線パターンを形成した後、その銅配線パターンをベンゾトリアゾールを含有する水溶液により洗浄する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項5】 請求項4に記載の半導体装置の製造方法において、水溶液中のベンゾトリアゾール濃度は、 $2 \times 10^{-6} \sim 10^{-1}$ mol·dm⁻³であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項6】 基板上に銅を含む配線パターンを形成した後、その銅配線パターンを水溶液で洗浄する洗浄工程で用いられる半導体装置の洗浄装置であって、前記水溶液は銅イオンを含み、その銅イオン濃度を検出する濃度検出手段と、この検出手段からの信号に基づいて前記水溶液中に銅イオンを供給する供給手段とを備えたことを特徴とする半導体装置の洗浄装置。

【請求項7】 基板上に銅を含む配線パターンを形成した後、その銅配線パターンを水溶液で洗浄する洗浄工程で用いられる半導体装置の洗浄装置であって、前記水溶液はベンゾトリアゾールを含み、そのベンゾトリアゾール濃度を検出する濃度検出手段と、この検出手段からの信号に基づいて前記水溶液中にベンゾトリアゾールを供給する供給手段とを備えたことを特徴とする半導体装置の洗浄装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、銅を基体とする配線が形成された半導体装置の製造方法及びその製造工程で用いられる洗浄装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体素子の回路配線や電極材料には、アルミニウム合金が用いられてきた。近年半導体素子の高集積化に伴い、配線パターンの微細化が進行し、配線幅として $0.5 \mu\text{m}$ 以下が要求されてきている。しかし、配線断面積の減少に伴い、配線遅延による回路応答速度の低下、および発熱量の増加や電流密度の増加によるエレクトロマイグレーションの進行による配線寿命の低下等の問題が懸念されている。この問題を回

避するため、特開昭61-294838号公報あるいは特開昭63-248538号公報に記載のようにアルミニウム系配線材料よりも電気伝導性、耐熱性、耐エレクトロマイグレーション性に優れた銅あるいは銅合金を用いた配線材料が開発されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、銅は耐食性や耐酸化性の点で問題がある。すなわち、銅はアルミニウムに比べ、その表面に生成する酸化皮膜の保護性が低いため、高温酸化を受けやすく、また水溶液中では腐食しやすい。配線材料はその製造工程中に数多くの水洗工程が含まれているので、配線材料には洗浄液中における高い耐食性が要求される。

【0004】 尚、銅の腐食抑制方法としてベンゾトリアゾール(BTA)を用いることが知られているが(特開昭52-12636号公報および特開昭56-84479号公報)、半導体の製造分野においては全く検討されていない。また特開平2-285696号公報に、プリント配線板の製造において、銅配線を2-アミノチアゾール誘導体の塩と無機の酸の銅塩とを含む水溶液に浸漬して銅表面に銅イオンを含む2-アミノチアゾール誘導体からなる保護膜を形成する技術が開示されているが、その保護膜は、その後のエッティング工程でのエッティングレジスト膜である。エッティングとは関係ない純水による洗浄工程での純水による極細銅配線パターンの腐食対策については全く言及されていない。それは、プリント基板の配線は、断面延長が約 $210 \mu\text{m}$ 程度であり、半導体の銅配線パターンに比して太いものだからである。ここで、断面延長とは基板上に形成された銅配線が洗浄水と接触する露呈部分の断面の全長を言う。

【0005】 本発明の目的は、水洗中における極細の銅配線の腐食を抑制した半導体装置の製造方法及びその製造工程で用いられる洗浄装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明は、基板上に銅配線パターンを形成した後、その銅配線パターンを銅イオンを含有する水溶液により洗浄する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法である。ここで水溶液中の銅イオン濃度は、 $5 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-8}$ mol·dm⁻³であるのがよい。又は水溶液の銅イオンによる電気伝導度は、0.07~1.0 μS/cmであるのがよい。

【0007】 また本発明は、基板上に銅配線パターンを形成した後、その銅配線パターンをベンゾトリアゾールを含有する水溶液により洗浄する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法である。ここで、水溶液中のベンゾトリアゾール濃度は、 $2 \times 10^{-6} \sim 10^{-1}$ mol·dm⁻³であるのがよい。

【0008】 また本発明は、基板上に銅を含む配線パターンを形成した後、その銅配線パターンを水溶液で洗浄

する洗浄工程で用いられる半導体装置の洗浄装置であって、前記水溶液は銅イオンを含み、その銅イオン濃度を検出する濃度検出手段と、この検出手段からの信号に基づいて前記水溶液中に銅イオンを供給する供給手段とを備えたことを特徴とするものである。

【0009】また本発明は、基板上に銅を含む配線パターンを形成した後、その銅配線パターンを水溶液で洗浄する洗浄工程で用いられる半導体装置の洗浄装置であって、前記水溶液はベンゾトリアゾールを含み、そのベンゾトリアゾール濃度を検出する濃度検出手段と、この検出手段からの信号に基づいて前記水溶液中にベンゾトリアゾールを供給する供給手段とを備えたことを特徴とするものである。

【0010】

【作用】水溶液中において銅は、(化1)に示される様なCuとCuの+2価イオンとの化学平衡状態にある。

【0011】

10 【0012】ル・シャトリエの法則によれば、(化1)の化学平衡状態にある系で、Cuの+2価イオン濃度が減少すると、新たにCuが酸化されCuの+2価イオンが生成される。水洗工程においては、洗浄液により銅配線上の銅イオンが洗い流されると、新たに銅配線が酸化される。すなわち、水洗することにより銅配線の腐食が進行する。そこで水洗工程における銅配線の腐食を防止するためには、予め洗浄液中に銅イオンを添加し、化学平衡状態を変化させることなく銅配線を洗浄すれば良い。しかし、銅イオンの添加濃度を高くし過ぎると、(化2)又は(化3)の沈殿反応により銅配線上に腐食生成物が堆積する。

【0013】

【化2】



【0014】

*20※【化3】



【0015】そこで、洗浄液中の銅イオン濃度を制御し、銅配線上の銅イオン濃度を特定範囲内に保つことにより、銅配線の腐食を最小限に抑制することができる。また半導体装置の洗浄には通常純水が用いられているので、洗浄液の電気伝導度は銅イオン濃度の関数で表すことができる。そこで洗浄液の電気伝導度を特定範囲内に保つことにより、洗浄液中の銅イオン濃度を制御し、銅配線の腐食を最小限に抑制することもできる。

【0016】配線の断面延長を、前記の如く、配線を形成したとき配線断面の露出している三辺の長さの和を意味するとする。プリント基板の配線に比べ、LSIチップ内の配線の断面積は小さいため、プリント基板では信頼性に問題なかったレベルの酸化や腐食がLSIチップ内の配線では致命的な抵抗増加につながる。そして配線抵抗の増加率は、一定断面積の配線ではその断面延長が長いほど大きくなる。アスペクト比1の配線を仮定したとき、表面0.1μmが酸化したときの抵抗増加率は、配線断面延長が300μm(100μm角)で0.3%，100μmで0.9% (約33μm角) であると見積られる。抵抗増加率が1%を超えると配線の信頼性は著しく低下するので、本発明では、配線断面延長の上限が100μmのものが効果的である。ちなみに現在プリント基板で用いられている配線は、最も微細なもので断面延長が前記の如く210μm程度である。

【0017】次にBTAによる銅配線の腐食抑制の作用について述べる。銅配線にBTAを含む洗浄液を接触させると、銅とBTAとが反応し、不溶性のCu-BTA化合物が生成する。このCu-BTA化合物が銅配線と

洗浄液のバリアとなるので銅配線の腐食が抑制できる。しかし、過剰のBTAは半導体装置の汚染源となる。そこで、BTA濃度を特定範囲内に保つことにより、銅配線の腐食を抑制し、かつ半導体装置の汚染を最小限にすることができる。

【0018】尚、配線パターンの形成は、ウェットエッチングではエッチング溶液中にインヒビタを添加することにより配線パターンの腐食は抑制できるので、本発明では配線パターンの形成方法としてドライプロセスがよい。このドライエッチングは、SiCl₄系ガスにより達成される。本発明は、エッチング後の配線に付着した残渣物や残留吸着ガス等を除去するための水洗工程で水洗水により生じる腐食を抑制する手段に関するものであるが、結果的にはエッチング後の配線に付着した残渣物や残留吸着ガス等により生じる腐食も抑制できる。

【0019】

【実施例】本発明による半導体装置の製造方法の実施例40 の手順を図1に示す。通常の半導体製造プロセスに従って、半導体が形成されたシリコンウェハ上に絶縁膜が形成され、そこにコンタクトホールを形成し、配線膜を形成する。この配線材料として銅を用いた場合は、従来のアルミニウム合金を用いた場合と異なり、配線パターンを形成した後の洗浄工程で腐食が起こりやすい。そこで銅を用いた場合は、まず始めに銅イオンを含有した水溶液で洗浄し、半導体が形成されたシリコンウェハ上の付着物を充分に洗い流した。洗浄液中には銅イオンが含まれているので、銅配線の腐食は最小限に抑制される。

50 【0020】次に、シリコンウェハ上に残留した銅イオ

ンを取り除くために、純水で洗浄し乾燥した。銅イオンが残留していると、そこが起点となり腐食が起こる。また、純水による洗浄時間が長いと純水中で銅配線の腐食が進行しやすくなる。そこで純水による洗浄時間は、残留した銅イオンを取り除くために充分な最小時間が望ましい。

【0021】次に本発明の実施例における、洗浄液中に添加する銅イオン濃度と銅配線の腐食速度との関係を図2に示す。純水中に銅イオンを添加した場合、その濃度がおよそ 10^{-7} mol·dm⁻³で最小値となり、それよりも濃度が高くても、逆に低くても腐食速度が大きくなつた。この値は純水中の腐食速度に比べると1桁以上小さな値であった。のことより、洗浄液中に含有する銅イオン濃度は、 $5 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-8}$ mol·dm⁻³が望ましい。本実施例により、洗浄液として純水を単独で用いたのと比較して、銅配線の腐食速度が1桁以上低減でき、耐食性に優れた銅配線を形成する手段を提供できる。尚、純水のCuイオン濃度は 1×10^{-9} mol·dm⁻³以下である。

【0022】上記実施例において銅イオン濃度を規定したが、実際の半導体製造プロセス中において銅イオン濃度を連続的に監視するのは困難が伴う。そこで、次に洗浄液の濃度管理方法の実施例を示す。図3は純水中の銅イオン濃度と電気伝導度との関係を示した図である。洗浄液中に純水と銅イオンが共存している場合、図3のように洗浄液の電気伝導度は銅イオン濃度によって一義的に決まった。そこで洗浄液中の電気伝導度を連続的に監視することにより、銅イオン濃度の監視、制御ができる。図2と図3とより洗浄液の電気伝導度は $0.07 \sim 1.0 \mu S/cm$ が望ましい。本実施例により、簡便に洗浄液中の銅イオンを制御し、耐食性に優れた銅配線を形成する手段を提供できる。尚、純水の電気伝導度は $0.05 \mu S/cm$ 以下である。

【0023】次に洗浄中の銅配線の腐食を抑制するために、洗浄液中にBTAを添加した洗浄液による半導体装置の製造方法の実施例の手順を図4に示す。通常の半導体製造プロセスに従って、半導体が形成されたシリコンウェハ上に絶縁膜が形成され、そこにコンタクトホールを形成し、配線膜を形成した。次にBTAを含有した水溶液で洗浄し、半導体が形成されたシリコンウェハ上の付着物を充分に洗い流した。洗浄液中にはBTAが含まれているので、銅配線の腐食は最小限に抑制される。次にシリコンウェハ上に残留したBTAを取り除くために、純水で洗浄し乾燥した。BTAが残留していると乾燥時にBTAが新たな付着物となり、半導体装置の信頼性低下を引き起す。また、銅配線表面はCu-BTA化合物で覆われているので腐食はしない。そこで純水による洗浄時間は、残留したBTAを取り除くために充分な時間が望ましい。

【0024】次に本発明の実施例における洗浄液中に添

加するBTA濃度と銅配線の腐食速度との関係を図5に示す。純水中にBTAを添加した場合、その濃度が、およそ 10^{-5} mol·dm⁻³よりも高くなると、銅配線の腐食速度が純水中の腐食速度に比べ1桁小さくなつた。このことより、洗浄液中に含有するBTA濃度は $2 \times 10^{-6} \sim 10^{-5}$ mol·dm⁻³が望ましい。 10^{-3} mol·dm⁻³以上では溶解度を超えるため、BTAが析出するので好ましくない。本実施例により、洗浄液として純水を単独で用いたのと比較して、銅配線の腐食速度が1桁以上低減でき、耐食性に優れた銅配線を形成する手段を提供できる。

【0025】次に基板上に銅を含む配線パターンを形成した後、その銅配線パターンを水溶液で洗浄する洗浄工程で用いられる本発明に係る半導体装置の洗浄装置の構成を表す実施例を図6に示す。原水から凝集、濾過、イオン交換等のプロセスをとうして得られた1次純水1の一部を溶液槽2に溜め、そこに注入器3から銅イオンを注入する。そしてこの銅イオン含有水溶液と2次純水4とを混合器5で所定の濃度に混合する。銅イオンの濃度は混合器5中に設置した銅イオン濃度モニタあるいは電気伝導度計等の濃度検出手段6で監視し、所定の濃度になるように銅イオンの注入量を制御する。こうして調整された水溶液で銅配線の形成されたシリコンウェハ洗浄し、洗浄後の水溶液の一部は排水され、残りは一次純水系に戻され、再利用される。銅イオンの代わりにBTAを注入しても良い。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、銅イオンあるいはBTAの防食効果により、半導体装置に形成された極細の銅配線の純水による腐食を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例による半導体装置の製造方法を示す図である。

【図2】本発明を施したときの銅イオン濃度と腐食速度との関係を示す図である。

【図3】純水中における銅イオンと電気伝導度との関係を示した図である。

【図4】本発明の他の実施例による半導体装置の製造方法を示す図である。

【図5】本発明を施したときのBTA濃度と腐食速度との関係を示す図である。

【図6】本発明の実施例に用いる洗浄液の製造装置の構成を示した図である。

【符号の説明】

1 一次純水

2 溶液槽

3 Cuイオン注入器

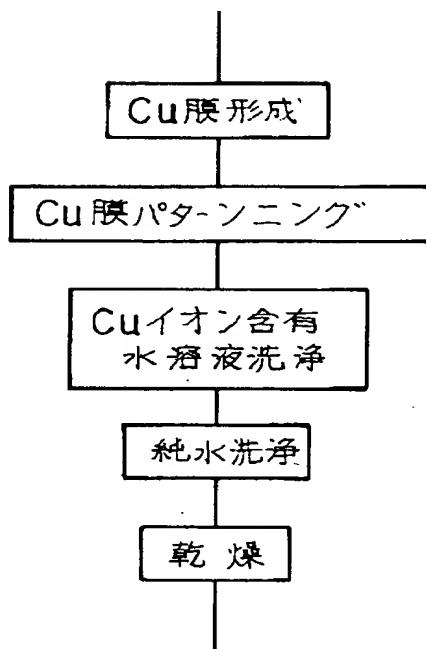
4 二次純水槽

5 混合器

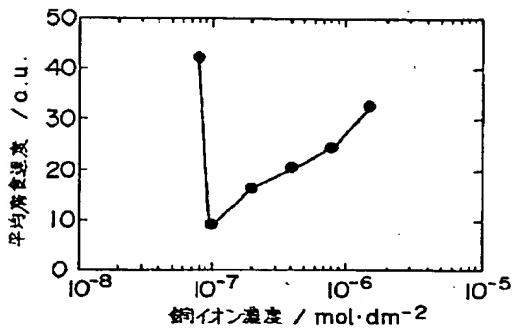
6 濃度検出手段

50

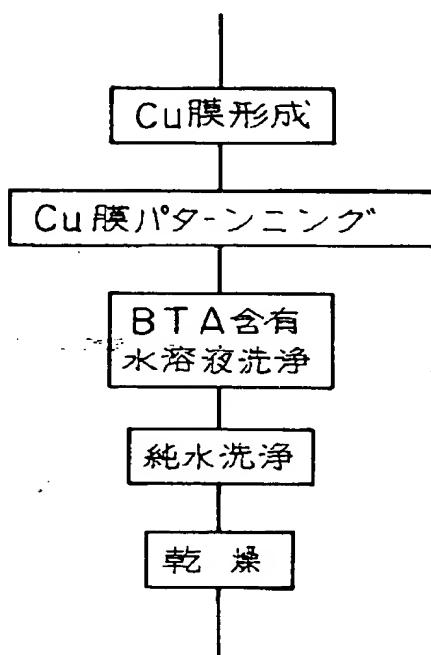
【図1】



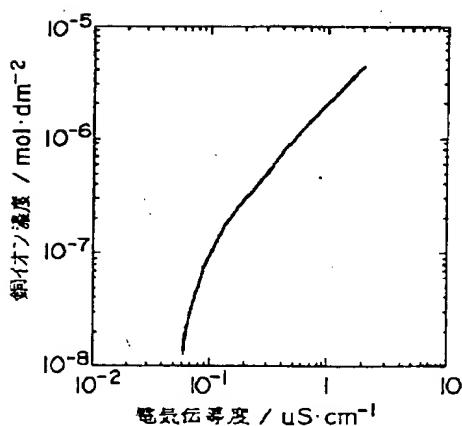
【図2】



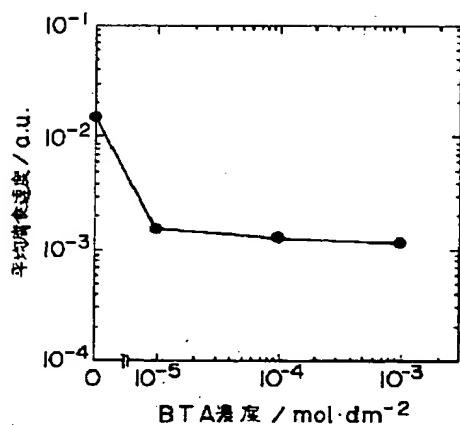
【図4】



【図3】



【図5】



【図6】

